

## JP 58026019

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv. 003670440

WPI Acc No: 1983-30411K/198313

XRAM Acc No: C83-029751 XRPX Acc No: N83-055033

**Casting polycrystalline silicon ingots - using mould with removable bottom and coating mould interior with silicon carbide**

Patent Assignee: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

### Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58026019	A	19830216	JP 81122649	A	19810806	198313 B
JP 84053209	B	19841224				198504

Priority Applications (No Type Date): JP 81122469 A 19810806; JP 81122649 A 19810806

### Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58026019	A		4		

### Abstract (Basic): JP 58026019 A

Mould consists of material having higher m.pt. than that of silicon, and in which part of the bottom is removable. The inside of the mould is coated with silicon carbide, followed by applying powdered release agent (for mould, before casting the silicon in the mould).

The process makes it possible to directly melt silicon in the mould to form polycrystalline silicon ingot, and to take the ingot out of the mould, with ease. The mould may be continuously used.

In an example, a mould, which narrowed toward the bottom was made from carbon. The inside of the mould was coated with silicon carbide film, followed by applied powdered releasing agent, silicon nitride, in which silicon was placed and heated to melt it. After 1 hr., the melted silicon was solidified in the form of ingot. The crystal size of silicon so obtd. was 3-20 mm.

Title Terms: CAST; POLYCRYSTALLINE; SILICON; INGOT; MOULD; REMOVE; BOTTOM; COATING; MOULD; INTERIOR; SILICON; CARBIDE

Derwent Class: E36; M22; P64

International Patent Class (Additional): B28B-007/36; C01B-033/02;

H01L-021/18; H01L-031/18

File Segment: CPI; EngPI

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-53209

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和59年(1984)12月24日

C 01 B 33/02  
B 28 B 7/14  
7/36  
H 01 L 21/18  
31/18

7059-4G  
6417-4G  
6417-4G  
6603-5F  
6428-5F

発明の数 1

(全 3 頁)

1

2

⑭多結晶シリコンインゴットの製造法

①特 願 昭56-122469

②出 願 昭56(1981) 8 月 6 日

③公 開 昭58-26019

④昭58(1983) 2 月16日

⑦発 明 者 志村 昭夫

東京都港区芝五丁目33番1号 日

本電気株式会社内

⑧出 願 人 工業技術院長

⑥参考文献

特 開 昭50-93822 (J P, A)

特 開 昭53-66823 (J P, A)

特 開 昭56-32397 (J P, A)

昭和55年春季第27回応用物理学関係連合会講演  
会予講集 第536頁

⑦特許請求の範囲

1 シリコン融点以上の軟化点を持つ材質より成り、かつ底部の一部を脱着できるように構成した  
鋳型を用い、該鋳型の内側にシリコンカーバイト  
をコーティングした後、粉末離型剤を塗布した後、  
該鋳型の中で多結晶シリコンを鑄造することを特  
徴とする多結晶シリコンインゴットの鑄造法。

発明の詳細な説明

本発明は多結晶シリコンインゴットの鑄造法に  
関するものである。

最近、太陽電池による太陽光発電エネルギー源  
として見直され低価格太陽電池の開発が盛んであ  
る。しかし高い効率を得るためには欠陥の少ない  
もので、できるだけ完全な単結晶シリコンを用い  
なければならない。このため太陽電池の価格は高  
いものとなり、地上での使用は現在まで限られた  
ものである。そこで単結晶シリコンに代る低価格  
太陽電池用材料として多結晶の開発が始められる  
ようになった。多結晶シリコンは鑄造法によつて  
作ることが行なわれている。このような鑄造法は

単結晶を得る場合のチヨクラルスキー法と比較し  
て結晶成長速度が大きいことと、任意の形状のイ  
ンゴットが得られることと熟練を必要とせず操作  
が容易なこと等から低価格化の可能性が大きい。

5 例えば黒鉛のブロックを鋳型として用いて、多  
結晶インゴットを形成し10cm×10cmの多結晶板を  
切り出し10%以上の光電変換効率を有する太陽電  
池セルを得ている報告がある。(12th  
IEEE Photovoltaic Specialists Conference p86  
10 1976)。しかし、鋳型として黒鉛を用いるためシ  
リコン融液と鋳型とが濡れないように工夫すること  
が重要であるが、この点については鋳型の温度  
をシリコンの融点よりもかなり低温度に保つこと  
で濡れの問題を解決しようとしている。(特開昭  
15 51-101466) しかしながらこの方法の欠点は低温  
度で急速固化させるために、多結晶粒径が大き  
くならないことにある。

一般に、多結晶粒径が大きいものほど太陽電池  
とした場合に高い光電変換効率を得られる。そこ  
20 で鋳型として石英ルツボを用いてその中にシリ  
コンを溶融し、しかる後石英ルツボの底から適当な  
速度で結晶を成長させ多結晶粒径を大きくするこ  
とが提案されている。

しかし従来方法である石英ルツボを用いた多  
25 結晶シリコン塊形成法においては、石英ルツボと  
シリコン融液とは激しく反応し、冷却固化させる  
と強く固着する。

このために冷却時に石英とシリコン多結晶塊に  
クラックが入り、こまかく割れてしまうために、  
30 多結晶シリコン塊を得ることができなかつた。

この問題を解決するためにグレーデッドクルシ  
ブル (Graded Crucible) という特殊な石英ル  
ツボを用いる方法が開発された。グレーデッドク  
ルシブル (Graded Crucible) はルツボの内面  
35 の密度を大きくし、外側の密度を粗にした構造で  
あつて、冷却時に石英ルツボのみが、こまかく割  
れるようになっていく。このためシリコン多結晶

3

塊にクラックが入ることはない。この方法でほとんど単結晶に近い大きな結晶粒径が得られる。

(13th Photovoltaic Specialists Conference p137 1978)

この方法の欠点はグレーデッドクルシブル (Graded Crucible) という高価な特殊石英ルツボが1回の使用でこまかく割れてしまうことである。これは低価格化をさまたげる大きな要因となっている。

上記の欠点を解決した粉末離型剤を用いる多結晶シリコンインゴット製造法について本願発明者らが既に提案したが、この方法は鑄型内面に粉末離型剤 (窒化シリコン) を塗布し、その中でシリコン原料を溶融し、冷却固化して多結晶シリコンインゴットを得る方法である。粉末離型剤の存在は冷却時に多結晶シリコンと鑄型との熱膨張係数の相異によつて生ずるストレスを緩和し、また鑄型との固着が原因で生ずる多結晶シリコンインゴットのクラックの発生を防ぎ、多結晶シリコンインゴットを鑄型から容易に分離することができるようにすることである。従来の方法は多結晶シリコンインゴットを保持する鑄型の材質に石英を用いてシリコンを溶融した。鑄型と溶液との間には漏れはなく多結晶シリコンインゴットを容易に取り出すことができたが、石英の軟化点以上に加熱されるため、石英鑄型の一部が変形し、くり返し使用することができない等の欠点があった。

カーボン製鑄型 (内面にシリコンカーバイドコート) は、上記の欠点を全て解決した材質であるが離型剤の粉末が鑄型と多結晶シリコンインゴットの間につまづいているために簡単に多結晶シリコンインゴットを現状の鑄型からでは取り出しにくい欠点があった。

本発明の目的はかかる欠点をなくした多結晶シリコンインゴットの製造方法を提供することにある。

上記の目的を達成するためには、鑄型からシリコンインゴットが容易に取り出すことができ鑄型を連続して使用できるようにする必要がある。そのために本発明においては、鑄型の底面に上部が大きく下部が小さい傾斜をつけた穴を開け、その穴と同じ傾きをもつたカーボン板を鑄型上部より挿入し穴を塞ぐように鑄型の底面の一部が脱着できるように構成し、この鑄型の中にシリコン原料

4

を入れ加熱融解し、これを冷却固化することによつて多結晶シリコンインゴットを形成する。

以下本発明の実施例について図面を用いて説明する。

第1図は本発明の一実施例を説明するための図である。

図のようにカーボン鑄型1の底面の一部がカーボン板4によつて脱着できるように構成され、この鑄型の内側全面にシリコンカーバイド (SiC) 膜をコーティング2する。もちろん底面に挿入するカーボン板4の鑄型内面にもコートする。更にシリコンカーバイド膜の上に粉末離型剤 (窒化シリコン) 3を塗布し、その鑄型の中でシリコン原料を入れ加熱融解する。

窒化シリコン粉末の塗布方法は、粉末を有機溶媒に混ぜてスラリー状とし、このスラリーをハケまたはスピナーなどで鑄型内壁に塗り、約300℃程度に加熱して有機溶媒をとばし乾燥して固める方法である。塗布粉末離型剤層はち密でないため、ピンホールが生ずるが、このピンホールからシリコン融液がしみ出しても、鑄型表面のち密なSiCコーティング層の働きにより、シリコン融液と鑄型との反応はピンホール部にのみ限定される。このようなSiCコーティング層は通常の半導体結晶成長用治具コーティング法として用いられているSiH<sub>4</sub>とCH<sub>4</sub>の熱分解気相成長法によつて高純度CVD-SiCとして形成する。

シリコン原料は鑄型内で完全に融液となり、このような条件のもとで鑄型の底より固化させると1時間後に全部固化し多結晶シリコンインゴットが得られる。

カーボン製鑄型底部に傾斜を持つた穴を開け、その穴に入るカーボン板に傾斜をつけ、両者を合わせると完全に穴を塞ぐようにする。その穴はシリコン融液の圧力によつて密閉されることになり、そのため融液が漏れることはない。

固化した多結晶シリコンインゴットを鑄型から取り出す場合、カーボン板4を上を押し上げることにより多結晶シリコンインゴットを押し上げ、また鑄型と多結晶シリコンインゴットの間につまづいている粉末離型剤も同時に押し上げられる。このようにして多結晶シリコンインゴットを容易に鑄型から取り出すことができる。鑄型自体には何ら損傷なく、再度使用することが可能である。カ

5

6

一ボン製のため、他の鑄型材質より価格面においても格安であり鑄型を加熱する必要な消費電力が少なくすむ事、低コストのための理想的な鑄型材質である。第2図は底面の脱着構造の変形を示し、第1図を同一記号は同一構成要素を示す。

このようにして固化した多結晶シリコンインゴットに熱応力が生じないように徐々に冷却して、温度を室温まで下げる。この方法で多結晶シリコンの粒径が3mm~20mmのものが容易に得られた。窒化シリコンの融点は1900℃と高く、シリコンカーバイドは更にこれよりも高いため、シリコン融液と鑄型との間にも反応もない。また窒化シリコンの成分が多結晶シリコン中に一部溶けこむがこれが不純物として働くことはない。

尚、鑄型の材料にカーボンを用いた場合について説明したが、それ以外の例えば窒化シリコンのようにシリコン融点以上の軟化点を持つ材料を用いても同様の効果が得られる。

以上説明したように多結晶シリコンインゴット

を形成するに際して、本発明の方法を用いてシリコン融点以上の軟化点を持つ材料の鑄型内で直接シリコンを溶融することによつて多結晶シリコンインゴットを形成することができた。その結果シリコンインゴットは鑄型内よりたやすく取り出すことができるようになり連続して使用することが可能となつた。

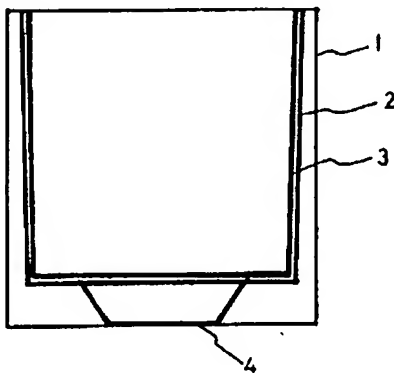
得られた多結晶シリコンインゴットの結晶性は何ら問題なく結晶粒径が大きく、欠陥の少ない多結晶シリコンインゴットが容易に得られた。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を説明するための図で、第2図は鑄型における底面の脱着構造の変形を示す図である。図において

1……カーボン製鑄型、2……シリコンカーバイド (SiC) コーティング、3……窒化シリコン (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 粉末離型剤、4……鑄型の底面における脱着部。

第1図



第2図

